Melamine resin prepregs and laminates with improved mechanical properties - contain fibre reinforcement impregnated with etherated MF resin modified with mixts. of diol(s)

Publication number: DE4129326 **Publication date:**

Inventor:

1993-03-11

Applicant:

HORACEK HEINRICH DR (AT) CHEMIE LINZ DEUTSCHLAND (DE)

Classification:

international:

C08J5/24; C08L61/28; C08L67/00; C08L71/00;

C08J5/24; C08L61/00; C08L67/00; C08L71/00; (IPC1-

7): C08J5/24; C08L61/28; C08L71/02

- european:

C08J5/24; C08L61/28

Application number: DE19914129326 19910904 Priority number(s): DE19914129326 19910904

Report a data error here

Melamine-formaldehyde (MF) resin prepregs or laminates (I) comprise strips of fibre reinforcement (II) Abstract of DE4129326 impregnated with etherated, modified melamine resin (III) consisting of (a) 40-85 wt % at least partly etherated MF resins obtd. by reaction of melamine, formaldehyde and 1-8C alkanols in the mol. ratio 1: (5-6):(4-6) and (b) 60-15 wt.% diols contg. 25-75 wt.% polyester- and/or polyether-diols with mw. at least 400 (b1) and 75-25 wt.% low mw. 2-12C diols (b2). Prodn. of (I) comprises impregnation of (II) with (III) as above, opt. followed by partial or complete hardening of the prepreg obtd. Specifically (III) contains 50-70 wt.% (a) (pref. modified with 1-4C alkanols) and 50-30 wt.% (b) comprising 40-60 wt.% (b1) (esp. condensation prods. of adipic and/or phthalic acid with ethylene glycol and/or 1,4-butanediol, and/or poly-THF-diols) and 60-40 wt.% (b2). (II) is (non)woven fabric or mat based on glass, carbon or aramid fibre. USE/ADVANTAGE - W.r.t. prior-art MF resin prepregs and laminates, (I) have improved mechanical properties (esp. higher impact strength) and lower shrinkage on curin

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND .

® Offenlegungsschrift



DEUTSCHES

PATENTAMT

₁₀ DE 41 29 326 A 1

Aktenzeichen:

P 41 29 326.6

Anmeldetag:

4, 9, 91

Offenlegungstag: 11. 3.93 (51) Int. Cl.⁵:

C 08 L 61/28

C 08 J 5/24 C 08 L 71/02 // C08J 5/04,C08L 67/02,71/14,H01G 4/18

(7) Anmelder:

Chemie Linz (Deutschland) GmbH, 6200 Wiesbaden,

(72) Erfinder:

Horacek, Heinrich, Dr., Linz, AT

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

> 39 32 139 A1 DE 38 44 049 A1 DE-OS 22 63 294 US 33 18 760 ΕP 271 073 A2 EP 268.809 A2 ΕP 77 067 A1

Chemical Abstracts: Vol.113, 1990, Ref. 233606u;

Vol.114, 1991, Ref. 44452a; Vol.104, 1986, Ref. 6794z;

(4) Melaminharz-Prepregs und Melaminharz-Laminate auf Basis modifizierter Melaminharze

Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate, die aus einer bahnförmigen Faserverstärkung bestehen, die mit Melaminharzen imprägniert ist, die im wesentlichen aus a) 40-85 Gew.-% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen, die durch Umsetzung von Melamin, Formaldehyd und Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen im Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Alkanol von 1: (5 bis 6): (4 bis 6) erhältlich sind, und b) 60-15 Gew.-% Diolen, bestehend aus 25 bis 75 Gew.-%

Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/Mol und 75 bis 25 Gew.-% niedermolekularen Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen,

bestehen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Melaminharz-Prepregs und aus diesen Prepregs durch thermisches Aushärten erhaltene Melaminharz-Laminate auf Basis modifizierter Melaminharze, sowie modifizierte Melaminharze.

Melaminharz-Laminate auf Basis von imprägnierten Papieren finden aufgrund ihrer guten Lichtechtheit, Abriebfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Glutbeständigkeit und Oberflächenhärte ein großes Einsatzgebiet als Dekor- und Schutzfolien. Weiters werden sie als technische Laminate vor allem wegen ihrer hohen Kriechstromfestigkeit als Elektrofolien verwendet.

Derartige Schichtpreßstoffe, die durch Imprägnieren von Trägerbahnen aus Textilien, Papier oder Glasvliesen mit wäßrigen Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und anschließendes Trocknen und Aushärten bei Temperaturen von über 100°C erhalten werden, sind beispielsweise in der EP-A-0 77 067 beschrieben. In der EP-B1-2 68 809 sind Melaminharzfolien beschrieben, die durch Beschichten von Papieren mit einer mindestens 70 gew. Wigen wäßrigen Lösung eines methylveretherten Melaminharzes erhalten werden.

Der Nachteil der bekannten Melaminharze und Melaminharz-Laminate liegt insbesondere darin, daß sie beim Aushärten eine relativ große Schwindung aufweisen, daß ihre mechanischen Eigenschaften in vielen Fällen nicht ausreichend sind, und daß sie vor allem sehr spröde sind. Aus diesem Grunde war es wünschenswert, Melaminharze und Melaminharz-Laminate mit insbesondere besseren mechanischen Eigenschaften und geringerer Schwindung beim Aushärten zu erhalten.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß derartige verbesserte Melaminharze, Melaminharz-Prepregs und Melaminharz-Laminate durch Verwendung von mit speziellen Diolen modifizierten, veretherten Melaminharzen erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung sind demnach Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate, die aus einer bahnförmigen Faserverstärkung bestehen, die mit zumindest teilweise veretherten, modifizierten Melaminharzen imprägniert ist, die im wesentlichen aus

a) 40-85 Gew.% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen, die durch Umsetzung von Melamin, Formaldehyd und Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen im Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Alkanol von 1:(5 bis 6):(4 bis 6) erhältlich sind, und

b) 60 – 15 Gew.% Diolen, bestehend aus 25 bis 75 Gew.% Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/Mol und 75 bis 25 Gew.% niedermolekularen Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen, bestehen. Die Melaminharze können teilweise oder vollständig ausgehärtet sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind modifizierte teilweise veretherte Melaminharze, die im wesentlichen aus

a) 40-85 Gew.% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen, die durch Umsetzung von Melamin, Formaldehyd und Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen im Molverhältnis Melamin:Formaldehyd:Alkanol von 1 (5 bis 6) (4 bis 6) erhältlich sind, und

b) 60 – 15 Gew. 60 Diolen, bestehend aus 25 bis 75 Gew. 60 Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/Mol und 75 bis 25 Gew. 60 niedermolekularen Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen, bestehen.

Die veretherten Melaminharze sind bevorzugt mit Alkanolen mit 1-4C-Atomen verethert.

Bevorzugt bestehen die zumindest teilweise veretherten, modifizierten Melaminharze im wesentlichen aus 50-70 Gew.% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen und 50-30 Gew.-% Diolen.

Die veretherten Melaminharze können beispielsweise gemäß Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 1. Aufl. Vol. 1 (1947) Seite 756 – 759 durch Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd bei etwa 80°C in alkalischer Lösung und anschließende Veretherung mit einem Alkanol bei etwa 70°C in saurer Lösung hergestellt werden. Überschüssiges Wasser und nicht umgesetztes Alkanol können anschließend nach Zugabe von beispielsweise Toluol als Schleppmittel abdestilliert werden. Veretherte Melaminharze sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise Hexamethoxyhexamethylmelamin (Cymel 303, Fa. Cyanamid; U 100, Fa. Chemie Linz), Hexamethoxyhexabutylmelamin (Cymel 1156), Hexamethoxypentamethylbutylmelamin (Cymel 1130), Hexamethoxytetramethyldiethylmelamin (Cymel 1116), Hexamethoxytrimethyltributylmelamin (Cymel 1133), Hexamethoxypentamethylisobutylmelamin (Cymel 1168). Die kommerziell erhältlichen Harze bestehen vorwiegend aus monomeren Einheiten, mit geringen Anteilen an Dimeren und Trimeren.

Die veretherten Melaminharze sind durch einen Gehalt an Diolen modifiziert. Die Diole bestehen bevorzugt aus 40-60 Gew.% Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen und 60-40 Gew.% niedermolekularen Diolen. Polyesterdiole können durch Polykondensation von aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit Glykolen hergestellt werden, wie z. B. in Oertel, "Polyurethane", Kunststoffhandbuch (1983) Hanser Verlag München, Seite 54 bis 61 beschrieben. Bevorzugt als Polyesterdiole sind Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und/oder 1,4-Butandiol. Polyesterdiole sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise als Desmophen 2000, 2400S oder 2450 von Bayer oder Elastophen 8100 von BASF. Polyetherdiole können beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran erhalten werden. Sie sind auch kommerziell erhältlich, beispielsweise Polypropylenglykol bei DOW (z. B. Voranol P400) oder Polytetrahydrofurandiol bei Du Pont oder BASF. Besonders bevorzugt als Polyetherdiole werden Polytetrahydrofurandiole eingesetzt. Das Molekulargewicht der Polyesterdiole und Polyetherdiole liegt üblicherweise bei 400 bis etwa 3000 g/Mol. Es ist jedoch auch möglich, Polymerdiole mit höherem Molekulargewicht einzusetzen wohei es jedoch günstig ist aufgrund der hohen Viskosität bzw. Schmelztenneratur ein maximales Molekulargen von der Base versten bei bzw. Schmelztenneratur ein maximales Molekulargen von der Base versten bzw. Schmelztenneratur ein maximales Molekulargen von der Base versten bzw. Schmelztenneratur ein maximales Molekulargen von der Base versten bzw. Schmelztenneratur ein maximales Molekulargen von der Base versten von der Base versten bzw. Schmelztenneratur ein maximales Molekulargen von der Base versten von der Bas

ri ake

30

35

largewicht von etwa 10 000 g/Mol einzuhalten.

Unter niedermolekularen Diolen, die zusätzlich zu den oben angeführten Polyesterdiolen und Polyetherdiolen (Polymerdiole) eingesetzt werden, sind Diole mit 2 bis 12 C-Atomen im Molekül und einem Molekulargewicht von kleiner als etwa 350 g/Mol zu verstehen, wobei außer monomeren auch dimere und höher kondensierte Diole in Frage kommen. Beispiele für niedermolekulare Diole sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, oder 1,12-Dodecandiol. Der besondere Vorzug der niedermolekularen Diole liegt in ihrer Wirkung als reaktive Lösungsmittel, wodurch sie neben ihrer Wirkung als Reaktionskomponenten zur Modifizierung der veretherten Melaminharze gleichzeitig auch als Lösungsmittel wirken. Durch die Zugabe der niedermolekularen Diole wird insbesondere eine gezielte Einstellung der optimalen Viskositäten bei der Imprägnierung ermöglicht, wobei sie gleichzeitig als zusätzliche Reaktionskomponente in das Melaminharz eingebaut werden, ohne daß andere Lösungsmittel erforderlich wären, die beim anschließenden Trocknen und Aushärten bei gleichzeitiger Schrumpfung des Harzes wieder verdampfen. Außerdem bewirkt der Zusatz von niedermolekularen Diolen eine Verbesserung der Lagerstabilität durch Verhinderung des vorzeitigen Auskristallisierens.

Zur Beschleunigung der Reaktion bei der Modifikation der Melaminharze mit den Diolen können übliche Katalysatoren wie z. B. p-Toluolsulfonsäure in Mengen von etwa 0,1 – 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge

des Melaminharzes, zugesetzt werden.

Die bahnförmige Faserverstärkung der erfindungsgemäßen Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate besteht bevorzugt aus einem Vlies, Gewebe oder Gelege aus Glas-, Kohle-, Keramik- oder Aramidfasern. Es ist auch möglich, Papierbahnen mit dem Melaminharz zu imprägnieren. Entsprechend den Anforderungen an die Eigenschaften, insbesondere an die Festigkeit und Steifigkeit der Laminate, können auch Gemische verschiedener Fasern, unidirektionale Endlosfasern oder mehrere Lagen gleicher oder verschiedener Verstärkungsbahnen eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Prepregs erfolgt durch Imprägnieren der bahnförmigen Faserverstärkung mit dem veretherten, modifizierten Melaminharz, beispielsweise durch Tauchen oder Sprühen und anschließendes Abquetschen oder Rakeln bis zum gewünschten Harzgehalt des Prepregs. Der Harzgehalt der Prepregs ist vor allem von den geforderten Eigenschaften des Prepregs bzw. des Laminates sowie von der Art

der Faserverstärkung abhängig und liegt üblicherweise bei 30 bis 70 Gew.%.

Entsprechend der Viskosität und Konsistenz des Melaminharzes erfolgt die Imprägnierung üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 60°C. Um ein Ausfließen des Melaminharzes aus dem Prepreg zu verhindern, werden die Prepregs im Anschluß an die Imprägnierung bei etwa 80 bis 150°C vorreagiert, wobei das leichtsließende Imprägnierharz je nach Temperatur und Länge der thermischen Behandlung mehr oder weniger unter teilweiser Aushärtung und Vernetzung zum sogenannten "B-Zustand" reagiert. Im B-Zustand ist das Prepreg bei etwa 0°C lager- und transportfähig und kann auch zum gewünschten Formteil weiterverarbeitet werden. Dabei erfolgt eine weitere thermische Behandlung bei etwa 100 bis 200°C, gegebenenfalls unter Druck bzw. in Formpressen, wobei die Prepregs unter weiterer Vernetzung des Melaminharzes zum "C-Zustand", zu Laminaten oder Formteilen aushärten, die nicht mehr weiter verformt werden können.

Die erfindungsgemäßen Harze, Prepregs und Laminate zeichnen sich vor allem durch verbesserte mechanische Eigenschaften, sowie durch erhöhte Zähigkeit und geringeres Schwinden des Harzes beim Härten aus. Weiters ist es besonders vorteilhaft, daß die erfindungsgemäßen Harze ohne Wasser bzw. zusätzliche Lösungsmittel, die beim Trocknen bzw. Härten wieder abdampfen, hergestellt werden können.

In den nachfolgenden Beispielen wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

a) veretherte Melaminharze

HMMM I Hexamethoxyhexamethylmelamin (U100, Chemie Linz) Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Methanol = 1:5,6:5,1 Polymerisationsgrad 2,0

HMMM II Hexamethoxyhexamethylmelamin (Cymel 303, Cyanamid) Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Methanol = 1:5,8:5,2

Polymerisationsgrad 1,75.

HMBM Hexamethoxyhexabutylmelamin (Cymel 1156, Cyanamid)

Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Butanol = 1:5,7:5,1

Polymerisationsgrad 2,9

HMMB Hexamethoxypentamethylbutylmelamin (Cymel 1130, Cyanamid) Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Methanol: Butanol = 1:5,8:4,2:1,0 Polymerisationsgrad 2,3

HMME Hexamethoxytetramethyldiethylmelamin (Cymel 116, Cyanamid) Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Methanol: Ethanol = 1:5,8:3,4:2,0 Polymerisationsgrad 1,6

b) Diole

PTH 650 Polytetrahydrofurandiol (BASF)

Molgewicht = 650 g/Mol
PTH 1000 Polytetrahydrofurandiol (BASF)

Molgewicht = 1000 g/Mol
Voranol P400 Polypropylanglykol (DOW)

65

60

15

20

25

35

40

45

50

55

Molgewicht = 400 g/Mol

Desmophen 2000 Kondensationsprodukt aus Phthalsäure, Adipinsäure, Ethylenglykol und 1,4-Butandiol (Bay-

Molgewicht = 2000 g/Mol

Deśmophen 2400S Kondensationsprodukt aus Phthalsäure, Adipinsäure, Ethylenglykol und 1,4-Butandiol (Bayer)
Molgewicht = 530 g/Mol

EG Ethylenglykol (Dow)
PG Propylenglykol (Dow)
DPG Dipropylenglykol (Dow)
Bu 1,4-Butandiol (Riedel de Haen)
Oc 1,8-Octandiol (Chemie Linz)

15

65

Beispiel 1

In einem Rührbehälter wurden bei 60°C 100 Gew. Teile HMMM I mit 33 Gew. Teilen PTH 650 und 33 Gew. Teilen Dipropylenglykol (DPG) vermischt und solange gerührt, bis ein modifiziertes Melaminharz mit einer Viskosität bei 20°C von 3000 mPas erhalten wurde. Anschließend wurde ein Glasgewebe (Type US7628 mit 200 g/m², Fa. Interglas) mit dem Melaminharz durch Tauchen und anschließende Führung durch Abquetschwalzen bei 25°C imprägniert. Das feuchte Prepreg wurde in einem Heiztunnel während 5 Minuten bei 120°C vorreagiert, so daß ein weiches, leicht klebriges, noch nicht geliertes Prepreg im B-Zustand (noch nicht ausreagiert) mit einem Harzgehalt von 50 Gew.% vorlag. Anschließend wurde in einer Heißpresse bei 20 bar und 150°C während 30 Minuten verpreßt, wobei das Prepreg zu einem flexiblen Laminat im C-Zustand mit einem Harzgehalt von 40 Gew.% ausreagierte.

An den Laminaten wurden folgende Eigenschaften gemessen:

Biegefestigkeit (N/mm²) gemäß EN 63 und DIN 53 452 Schlagzähigkeit (kJ/m²) gemäß ISO/R 180-1961 Kerbschlagzähigkeit (kJ/m²) gemäß DIN 53 453 (Schlagbiegeversuch) Zugfestigkeit (N/mm²) gemäß DIN 53 455 und EN 61 Druckfestigkeit (N/mm²) gemäß DIN 53 454 E-Modul (N/mm²) gemäß DIN 53 457 (Zugversuch) Dehnung (%) gemäß DIN 53 455

Die Eigenschaftswerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel 2 bis 15

Analog zu Beispiel 1 wurden Laminate hergestellt, wobei jedoch die in Tabelle 1 angeführten Gew. Teile von Melaminharzen und Diolen verwendet wurden. Bei den Beispielen 4 sowie 6 bis 15 wurden der Mischung zusätzlich 0,75 Gew. p-Toluolsulfonsäure (Merck) bezogen auf die Gesamtmenge der Melaminharze und Diole, als Katalysator zugesetzt.

Die Laminate sind auch im gehärteten Zustand flexibel, beim Biegen und Rollen löst sich das Harz nicht von der Faserverstärkung ab.

er Faserverstarkung ab. Die Eigenschaftswerte der Laminate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel VI

Analog zu Beispiel 1 wurde ein Laminat hergestellt, das jedoch nur mit HMMM I (ohne Modifizierung mit Diolen) imprägniert wurde. Es wurde ein sehr hartes und sprödes Laminat mit schlechteren Eigenschaften als gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen erhalten. Das Laminat läßt sich insbesondere im gehärteten Zustand nicht aufrollen oder biegen, ohne daß sich die Polymermatrix von der Faserverstärkung löst.

Die Eigenschaftswerte des Laminates sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1
Imprägnierharze

	GewTeile verethertes Melaminharz (Gew%)	GewTeile Polymerdiol (Gew%)	GewTeile niedermolekulares Diol (Gew%) —	
	100 HMMM I (100)	_		
	100 HMMM I (60)	33 PTH 650 (20)	33 DPG (20)	
<u>.</u>	100 HMMM I (62)	31 PTH 650 (19)	31 EG (19)	
3	100 HMMM I (50)	50 Desmophen 2000 (25)	50 Bu (25)	
	100 HMMM II (50)	50 Desmophen 2000 (25)	50 PG (25)	
,	100 HMMM I (57,1)	25 Desmophen 2000 (14,3)	50 EG (28,6)	
j	100 HMME (50)	50 Desmophen 2000 (25)	50 EG (25)	
,	100 HMMB (50)	50 Desmophen 2000 (25)	50 EG (25)	
	100 HMBM (50)	50 Desmophen 2000 (25)	50 EG (25)	
)	100 HMMM II (50)	50 Desmophen 2400S (25)	50 EG (25)	
0	100 HMMM II (66,6)	25 PTH 1000 (16,7)	25 Bu (16,7)	
1	100 HMBM (66,6)	25 PTH 1000 (16,7)	25 EG (16,7)	
12	100 HMMM II (52,6)	45 Voranol P400 (23,7)	45 Bu (23,7)	
13	100 HMMM II (58,8)	25 PTH 1000 (14,7)	45 Oc (26,5)	
14	100 HMMM II (58,8)	45 PTH 650 (26,5)	25 EG (14,7)	
15	100 HMMM II (83,3)	10 PTH 650 (8,35)	10 EG (8,35)	

Tabelle 2

Eigenschaften der Laminate

					+ + 5 +		
Bsp.	Biege- festigkeit N/mm²	Schlag- zāhigkeit kJ/m²	Kerbschlag- zähigkeit kJ/m²	Zug- festigkeit N/mm²	Druck- festigkeit N/mm²	E-Modul- N/mm²	Deh- nung (%)
V1	260	50	30	120	180	14 000	2,6
V1	290	70	50 50	150	200	15 000	2,8
2	280	60	40	180·	210	14 500	2,7
3	300	60	35	200	190	14 000	2,6
4	270	70	55	160	195	15 000	2,8
5	280	60	40	200	190	14 500	2,7
6	300	65	50	210	200	15 000	2,8
7	290	60	45	210	210	14 000	2,6
8	280	70	40	200	210	14 500	2,7
9	275	70	55	190	200	14 000	2,6
10	280	70	50	170	200	15 000	3,0
11	270	65	50	130	210	15 500	2,7
12	280	70	55	150	200	14 000	2,6
13	290	70	50	180	.200	14 250	2,7
14	300	75	55	160	190	14 000	3,0
15	310	70	50	180	190	14 500	2,5

1. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate bestehend aus einer bahnförmigen Faserverstärkung, die mit zumindest teilweise veretherten, modifizierten Melaminharzen imprägniert ist, die im wesentlichen aus

Patentansprüche

- a) 40 85 Gew.% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen, die durch Umsetzung von Melamin, Formaldehyd und Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen im Molverhälmis Melamin: Formaldehyd: Alkanol von 1: (5 bis 6): (4 bis 6) erhältlich sind, und
- b) 60-15 Gew.% Diolen, bestehend aus 25 bis 75 Gew.% Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/Mol und 75 bis 25 Gew.% niedermolekularen Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen, bestehen.
- 2. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zumindest teilweise veretherten, modifizierten Melaminharze im wesentlichen aus

6:

55

-> 50 Lin 70 Case 06 remindent toilweice veretherten Melaminharzen und

- b) 50 bis 30 Gew.% Diolen
- bestehen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- 3. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
- daß die Alkanole 1 bis 4 C-Atome besitzen.

 4. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Diole aus 40 bis 60 Gew.% Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen und 60 bis
- 40 Gew.% niedermolekularen Diolen bestehen.
 5. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterdiole Kondensationsprodukte aus Adipinsäure und/oder Phthalsäure mit Ethylenglykol und/oder 1,4 Butandiol sind.
- 6. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyetherdiole Polytetrahydrofurandiole sind.
- 7. Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserverstärkung aus einem Vlies, Gewebe oder Gelege aus Glas-, Kohle- oder Aramidfasern besteht.
- 8. Verfahren zur Herstellung von Melaminharz-Prepregs oder Melaminharz-Laminaten, dadurch gekennzeichnet, daß eine bahnförmige Faserverstärkung mit zumindest teilweise veretherten, modifizierten Melaminharzen imprägniert wird, die im wesentlichen aus
 - a) 40-85 Gew.% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen, die durch Umsetzung von Melamin, Formaldehyd und Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen im Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Alkanol von 1: (5 bis 6): (4 bis 6) erhältlich sind, und
 - b) 60 15 Gew.% Diolen, bestehend aus 25 bis 75 Gew.% Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/Mol und 75 bis 25 Gew.% niedermolekularen Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen,
- bestehen, und daß das bei der Imprägnierung erhaltene Prepreg gegebenensalls teilweise oder vollständig ausgehärtet wird.
- 9. Modifizierte teilweise veretherte Melaminharze, die im wesentlichen aus
 - a) 40 85 Gew.% zumindest teilweise veretherten Melaminharzen, die durch Umsetzung von Melamin, Formaldehyd und Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen im Molverhältnis Melamin: Formaldehyd: Alkanol von 1: (5 bis 6): (4 bis 6) erhältlich sind, und
 - b) 60-15 Gew.% Diolen, bestehend aus 25 bis 75 Gew.% Polyesterdiolen und/oder Polyetherdiolen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/Mol und 75 bis 25 Gew.% niedermolekularen Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen,

bestehen.